轻质 CB/RGO 复合涂层的制备及其吸波性能研究

汤进[1]，林斌[2]，王勇[3]，侯根良[1]，刘朝辉[1]，李浩[1]，林阳阳[1]，毕松[1]

（1.火箭军工程大学 304 教研室，西安 710025；2.火箭军装备部驻武汉地区第一军事代表室，武汉 430000；3.火箭军装备部驻泰安地区军事代表室，山东 泰安 271000）

摘 要：目的 制备吸波性能优异的碳基复合吸波涂层。**方法** 采用液相法在导电炭黑（CB）体系中原位生长还原氧化石墨烯（RGO）材料，合成了 CB/RGO 复合吸收剂，并以环氧树脂为基体制备了 CB/RGO 复合涂层。利用扫描电子显微镜（SEM）和透射电子显微镜（TEM）对制备的 CB/RGO 复合吸收剂进行微观结构表征，研究了吸收剂填充量和厚度对涂层电磁性能的影响规律。**结果** 微观结构分析表明，CB 以一种类似“葡萄状”的结构形态附着在石墨烯片层之间，在其表面实现包覆性生长，分散均匀且具有较好的附着力；制备的 CB/RGO 复合涂层质地均匀，密度仅为 1.1 g/cm^3，兼具轻质柔性的特征。微波反射率测试结果显示，在高填充量 3.0%和 3.7%下，涂层均未表现出明显的强电磁吸收能力，而在低填充量 1.6%和 2.3%下，涂层表现出十分优异的微波吸收性能。**结论** 当填充量为 2.3%、厚度为 1.9 mm 时，涂层表现出最佳的吸波性能，最大吸波强度为−17.1 dB，有效吸波频宽达到 6.63 GHz，覆盖整个测量频段的 66.3%，显示出良好的宽频吸波性能。另外，当厚度为 2.5 mm 时，填充量为 2.3%的涂层实现了雷达波在 X 波段的微波全吸收。

关键词：液相法；原位生长；CB/RGO 复合吸收剂；轻质柔性；微波吸收性能

中图分类号：TB332; TQ630 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)02-0100-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.013

Preparation and Microwave Absorption Properties of Lightweight CB/RGO Composite Coating

TANG Jin[1], *LIN Bin*[2], *WANG Yong*[3], *HOU Gen-liang*[1], *LIU Chao-hui*[1], *LI Hao*[1], *LIN Yang-yang*[1], *BI Song*[1]

(1.304 Teaching and Research Section, Rocket Force University of Engineering, Xi’an 710025, China; 2.First Military Representative Office of Rocket Force Equipment Department in Wuhan, Wuhan 430000, China; 3.Military Representative Office of Rocket Force Equipment Department in Taian, Taian 271000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the CB/RGO composite coating with excellent microwave absorbing properties. Reduced graphene oxide (RGO) was in-situ grown into the conductive carbon black (CB) system for synthesizing the CB/RGO composite absorbent by the liquid phase method, and the CB/RGO composite coatings were prepared by epoxy resin as matrix. The microstructure of the prepared CB/RGO composite absorbent was characterized by scanning electron microscopy (SEM)

收稿日期：2019-08-31；**修订日期：**2019-12-28

Received：2019-08-31；**Revised：**2019-12-28

基金项目：国家自然科学基金项目（51302312，51476056，51502341）

Fund：National Natural Science Foundation of China (51302312, 51476056, 51502341)

作者简介：汤进（1992—），男，硕士研究生，主要研究方向为吸波材料。

Biography：TANG Jin (1992—), Male, Master, Research focus: absorbing material.

通讯作者：毕松（1981—），男，博士，副教授，主要研究方向为军用新材料。邮箱：xiaozhu-youyou@163.com

Corresponding author：BI Song (1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: military new materials. E-mail: xiaozhu-youyou@163.com

引文格式：汤进，林斌，王勇，等. 轻质 CB/RGO 复合涂层的制备及其吸波性能研究[J]. 表面技术，2020, 49(2): 100-108.

TANG Jin, LIN Bin, WANG Yong, et al. Preparation and microwave absorption properties of lightweight CB/RGO composite coating[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 100-108.

and transmission electron microscopy (TEM). The effect of the amount and the thickness of absorbent on the electromagnetic properties of the coatings was studied. From the microstructure analysis, the CB particles adhered to the graphene sheets with a "grape-like" structure, and achieved coating growth on the surface, which were dispersed evenly and had good adhesion. The prepared CB/RGO composite coatings possessed a uniform thickness and a density of only 1.1 g/cm^3, and had both the lightweight and flexible characteristics. The microwave reflectance test results indicated that the coatings had no obvious strong electromagnetic absorption within high filler loadings of 3.0% and 3.7%, while the coatings showed excellent microwave absorption properties within low filler loadings of 1.6% and 2.3%. When the filler loading is 2.3% and the thickness is 1.9 mm, the coating exhibits the best absorbing performance, the maximum absorbing intensity is −17.1 dB, and the effective absorbing bandwidth reaches 6.63 GHz covering 66.3% of the entire measured bandwidth, showing good broadband absorbing performance. In addition, when the thickness is 2.5 mm, the coating with a filler loading of 2.3% realizes full absorption of the radar wave in the X-band.

KEY WORDS: liquid phase method; in-situ growth; CB/RGO composite absorbent; lightweight and flexible; microwave absorption properties

近年来，为了解决电磁辐射和电磁污染日益严重的问题，世界各国正致力于开发新型高效的电磁波吸收材料[1-4]。目前，轻质、超薄、宽频、高效的复合材料的制备已成为电磁波吸收领域的主流发展趋势，因此兼具轻质和宽频吸收特征的碳基吸波材料（碳纳米颗粒[5-6]、碳纳米管/碳纳米纤维[7-9]、石墨烯/石墨烯气凝胶[10-12]等）迫切需要进一步的探索研究[13-15]。

石墨烯作为碳家族中最薄的材料，因比表面积大、质量轻、导电性强等诸多优点[16-17]，在众多领域（例如电磁隐身和柔性传感器制备等方面[18-20]）都被认为是一种很有研究价值和应用前景的新兴材料。然而，纯石墨烯由于其表面对电磁波具有强反射作用，难以满足材料与空气间阻抗匹配的要求，因此石墨烯通常与其他材料进行复合，来增强其对电磁波的有效吸收能力[21-24]。Chen 等[25]通过原位插层聚合的方法成功制备出了 RGO/PANI 复合材料，有效吸波频宽（<−10 dB）达到 5.3 GHz，最大反射损耗为−36.9 dB。Kong 等[26]通过原位生长法制备了 CNT/GN 复合材料，与纯石墨烯相比，具有更低的 RL 值和更宽的有效吸收频带，X 波段的最大反射损耗为−55 dB，有效吸波频宽达到 3.5 GHz。另外，导电炭黑（CB）材料具有低成本、低密度以及良好的极化特性等优点，在很多领域都被广泛使用，尤其是在电磁隐身方面经常被用作介电吸收剂[27-29]。因此，结合石墨烯材料优异的电导损耗特性和炭黑材料良好的极化特性和电容效应，有望获得一种具有优异吸波性能的新型轻质复合吸收剂。

本文采用液相法在 CB 体系中原位生长还原氧化石墨烯（RGO），合成了 CB/RGO 复合吸收剂，并以环氧树脂为填充基体，制备了四种不同填充量（1.6%、2.3%、3.0%和 3.7%）的 CB/RGO 复合涂层，重点研究了吸收剂填充量和厚度对 CB/RGO 复合涂层介电性能和吸波性能的影响，确定了该涂层制备的最佳参数，这对制备出兼具柔性、轻薄、低填充量和宽频吸收特性的复合吸波涂层具有重要参考价值。另外，本文还讨论了基于区域导电网络效应和界面极化效应的吸波机制。

1　实验

1.1　实验材料

导电炭黑（CB）和环氧树脂均由航天科工武汉磁电有限公司提供，石墨粉（Graphite）、硝酸钠（$NaNO_3$）、浓硫酸（H_2SO_4 98%）、盐酸（HCl 36.5%）、过氧化氢（H_2O_2 30%）、高锰酸钾（$KMnO_4$）、对苯二酚（Hydroquinone）和二甲苯（C_8H_{10}）均为分析纯，实验用水均为去离子水。

1.2　氧化石墨烯溶液（GOs）的制备

首先，将 4 g 石墨粉和 2 g $NaNO_3$ 加入 240 mL 浓硫酸中，在冰水浴环境下（即 0 ℃左右）磁力搅拌 1 h，而后称取 12 g $KMnO_4$ 粉末，缓慢加入到上述溶液中（加入过程一定要极其缓慢，以免发生爆炸）。加入之后，溶液继续搅拌 2 h（温度始终控制在 5 ℃以下），此过程中溶液的颜色逐渐变为墨绿色。随后，将水浴温度升高至 30 ℃，并保持此温度继续搅拌 2 h，然后将得到的混合溶液缓慢倒入盛有 400 mL 去离子水的大烧杯中（由于此过程放热，也需缓慢加入），大约用时 0.5 h，再加入 20 mL H_2O_2（缓慢滴加），充分搅拌，溶液变成亮黄色。最后，将上述溶液静置 12 h，先用 HCl、H_2SO_4 和 H_2O_2 溶液循环洗涤两次，再用去离子水重复清洗 6~7 次，得到氧化石墨烯先驱体溶液[30]。

1.3　CB/RGO 复合吸收剂的制备

首先，将 2.4 g CB 粉末和 1.2 g 十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）加入到 500 mL 去离子水中，磁力搅拌 15 min，使其混合均匀，再超声处理 1 h。同时，

通过超声振荡处理制备 GOs（量取 100 mL，质量浓度为 12 mg/mL）。然后，将 GOs 均匀地倒入 CB 分散液中，搅拌 15 min，超声处理 1 h，使其充分混合。按照与 GO 质量比为 5∶1 添加定量的对苯二酚，用保鲜膜密封烧杯口后放入烘箱，加热到 100 ℃保持 12 h。反应完成后，利用去离子水清洗样品 3~4 次，利用冷冻真空干燥机对样品进行干燥，得到 CB/RGO 复合吸收剂。

1.4　CB/RGO 复合涂层的制备

采用物理混合的方法将制得的 CB/RGO 复合粉末加入环氧树脂中，利用模具固化成膜来制备复合吸波涂层样品。第一步，量取 20 mL 树脂胶体和少量的二甲苯溶液（稀释剂）待用；第二步，按质量分数 1.6%、2.3%、3.0%和 3.7%（最高填充量）分别称取定量的 CB/RGO 复合粉体，加入正在搅拌的树脂液体中，磁力搅拌 2 h（搅拌环境为油浴锅，温度设为 50 ℃，转子转速为 500 r/min）；第三步，加入固化剂并继续搅拌 5 min 后，倒入固定形状的聚四氟乙烯模具中，先在常温下放置 6 h（防止产生气泡），再将其放入 80 ℃的恒温干燥箱中继续固化 12 h，以完全去除残留的二甲苯溶剂。最后，脱模得到厚度均匀的 CB/RGO 复合涂层样品。

1.5　样品表征

利用扫描电子显微镜（SEM，Hitachi S-4800）和透射电子显微镜（TEM，JEOL JEM-2010），对制备的 CB/RGO 复合粉体的微观形貌进行表征。另外，采用 KEYSIGHT E5071C 矢量网络分析仪，对制备的 CB/RGO 复合涂层在 X 波段和 Ku 波段的电磁参数进行测试（波导法）。

2　结果及分析

2.1　CB/RGO 复合材料 SEM 分析

图 1 所示为实验制备的 CB/RGO 复合吸收剂的 SEM 图。可以看出，CB 颗粒尺寸较小，整体形貌呈“球形”，存在一定程度的团聚现象。与石墨烯复合之后，可以清楚地观察到尺寸相对较大的石墨烯片成功地嵌入到 CB 体系中，CB 以一种类似“葡萄状”的结构形态附着在石墨烯片层之间，在其表面实现包覆性生长，分散均匀且具有较好的附着力，这充分说明 RGO 和 CB 已成功实现原位复合。材料电网体系由原来导电炭黑形成的“链状”导电网络变为导电炭黑石墨烯复合材料构建的区域导电网络，极大地增强了材料的介电损耗性能，对于有效衰减电磁波十分有利。

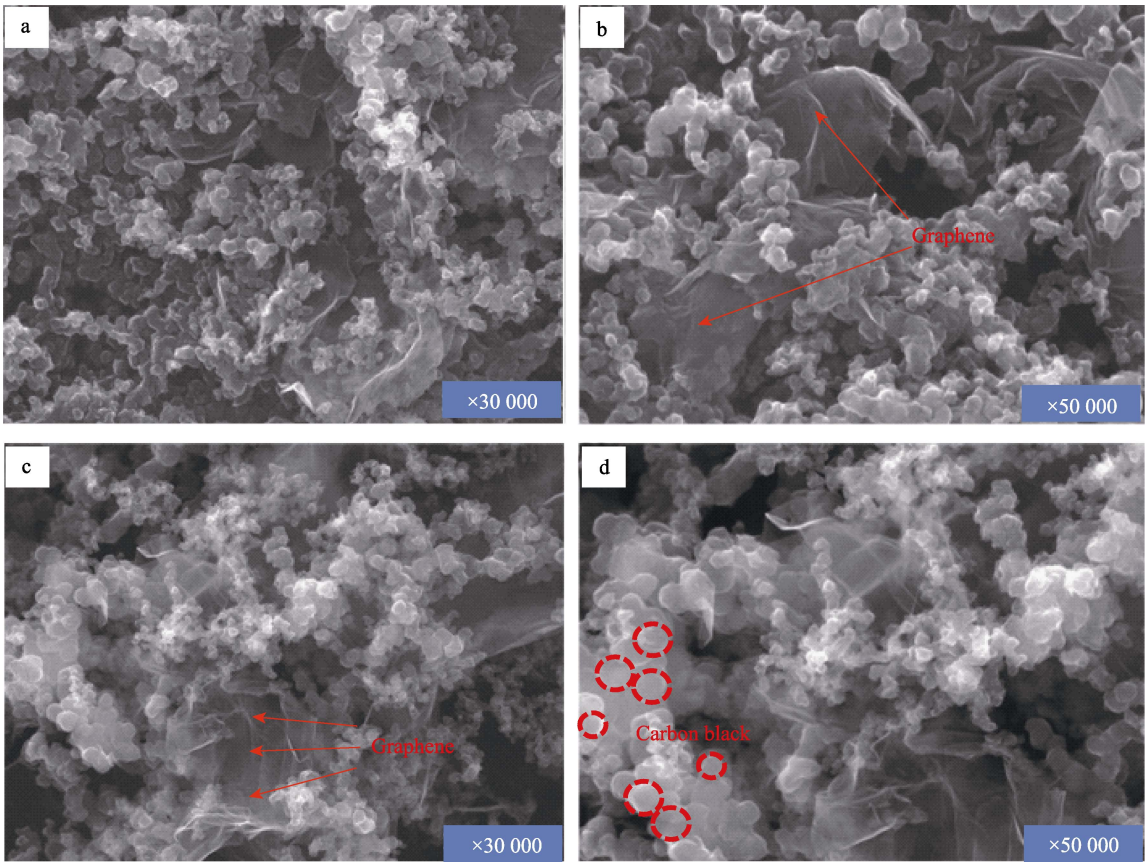


图 1　CB/RGO 复合材料的 SEM 图
Fig.1 SEM images of the CB/RGO composite materials

2.2　CB/RGO 复合材料 TEM 分析

TEM 进一步分析了制备的 CB/RGO 复合吸收剂的微观结构，如图 2 所示。可以看出，所有的 CB 颗粒大小均匀，直径尺寸达到纳米级，约为 40 nm。从图 2c（图中红色标出部分）可以观察到，CB 颗粒之间紧密相连，形成了良好的“链状”导电网络，极大地增强了其导电性能。与石墨烯复合之后，可以清晰地观察到相互交织的石墨烯片将均匀分散的 CB 颗粒连接成一个整体，形成了一种结构独特的区域导电网络体系，这种特殊的形态结构在电磁波损耗方面很可能起着至关重要的作用。同时，这也充分表明 RGO 和 CB 已经成功实现复合，且复合效果较好。

为了解决 CB 粉末在水溶液中难以分散、与石墨烯结合困难的问题，实验选用 CTAB 作为分散剂。CTAB 是一种阳离子表面活性剂，其分子可溶于水，并且在水溶液中电离成 CTA^+和 Br^-，CTA^+一端疏水性的非极性烃链可有效吸附 CB 颗粒，形成带正电荷的 CTA-CB^+胶束，极大地降低了 CB 颗粒固液界面的表面张力，使得 CB 颗粒在水溶液中分散良好。在 GO 水溶液中，GO 表面官能团在水中电离，使 GO 片带负电，带正电的 CTA-CB^+胶束被 GO 片层上带负电的官能团吸引，在超声振荡作用下，CTA-CB^+胶束均匀分散在 GO 表面，形成了 GO-CTA-CB 水溶胶。

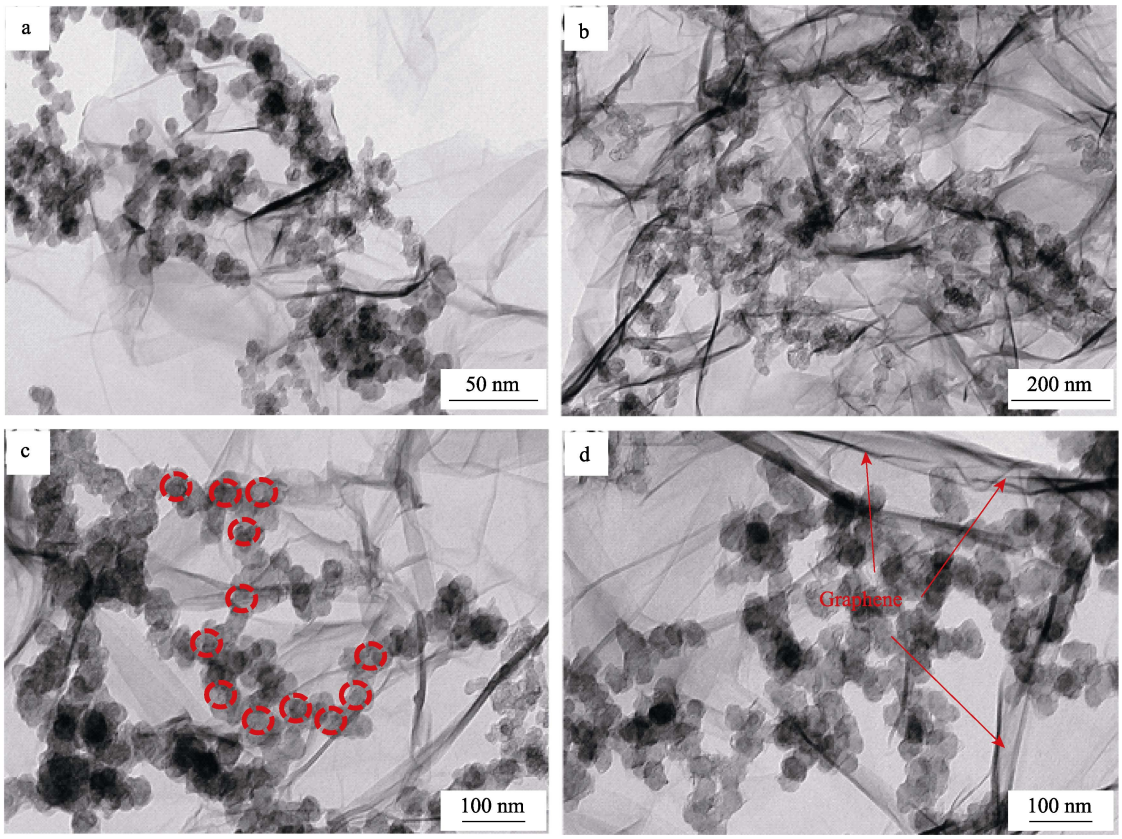


图 2　CB/RGO 复合材料的 TEM 图
Fig.2 TEM images of the CB/RGO composite materials

2.3　电磁性能分析

图 3 所示为实验制备的 CB/RGO 复合涂层（四种填充量）在 8~18 GHz 频段内的电磁参数。图 3a 和图 3b 分别为涂层的介电常数实部和虚部，可以看出，随着 CB/RGO 复合粉体填充量的梯度增加，涂层的介电常数实部和虚部均呈现出较为平稳的增长趋势，且增长趋势保持一致。当粉体填充量为 1.6%时，涂层的介电常数实部在 6~8 之间，虚部在 3~5 之间，并且均随频率的增大而逐渐减小；当填充量增加到 2.3%时，涂层的介电常数实部上升到 6.5~8.5 之间，虚部略微有所上升，幅度很小；当填充量继续增加至 3.0%时，涂层的介电常数实部继续上升，在 8~11 之间，虚部上升至 6~8 之间，增幅较大；当填充量增至最大值 3.7%时，涂层的介电常数实部和虚部也达到最大值，分别增至 10.5~14 和 7.5~11。综合分析四种填充量下涂层的介电常数，可以发现，在低填充量 1.6%和 2.3%时，涂层的介电常数值较为接近。图 3c 和图 3d 分别为涂层磁导率实部和虚部，可以看出，无论 CB/RGO 复合粉体的填充量如何变化，涂层的磁导率实部始终保持在 1.0 左右，磁导率虚部在 0~0.15 之间，这充分表明了 CB/RGO 复合材料属于纯介电型材料。因此，在研究涂层微波吸收性能时，可忽略其磁损耗性能。

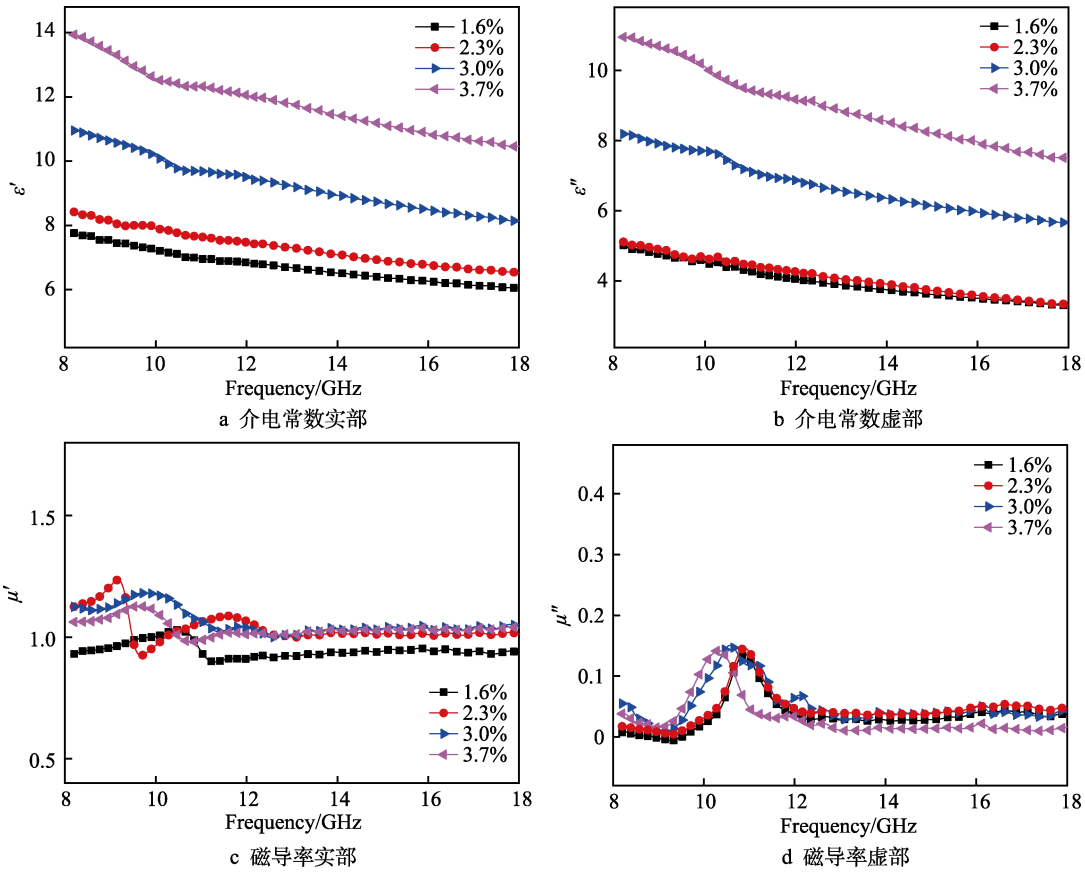


图 3　四种填充量的 CB/RGO 复合涂层的电磁参数

Fig.3 Electromagnetic parameters of prepared CB/RGO composite coatings within four filler loadings: a) real part of dielectric constant; b) virtual part of dielectric constant; c) real part of permeability; d) virtual part of permeability

2.4　微波吸收性能分析

微波反射衰减率 RL 直观地反映了材料在理想金属表面对电磁波的吸收能力，表达式如式(1)所示。

$$RL = 20\log\left(\frac{|Z_{in}-1|}{|Z_{in}+1|}\right) \tag{1}$$

其中，输入阻抗 Z_{in} 为：

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\tanh\left[j\left(\frac{2f\pi d}{c}\right)\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}\right] \tag{2}$$

式中：ε_r 和 μ_r 分别表示材料的介电常数与磁导率；f 表示电磁波频率；d 表示材料厚度；c 表示光速[31]。图 4 所示为实验制备的 CB/RGO 复合涂层在 8~18 GHz 频段范围内的微波吸收性能图。可以看出，随着涂层厚度的增加，其有效吸波频带和吸收峰值均呈现出向低频波段移动的趋势。当厚度为 1.0、1.3 mm 时，涂层均未表现出明显的微波吸收性能（图 4a 和图 4b）；当厚度增至 1.6 mm 时，涂层在 Ku 波段开始表现出一定的吸波性能，但其整体性能仍然不佳（图 4c）；当厚度增大至 1.9 mm 时，填充量为 1.6%和 2.3%的涂层吸波性能出现大幅提升，有效吸波频宽分别达到 4.87 GHz 和 6.63 GHz（覆盖整个 Ku 波段和部分 X 波段），吸波强度分别为−19.5 dB 和−17.1 dB（图 4d）；当厚度为 2.5 mm 时，填充量为 1.6%和 2.3%的涂层均出现了双峰吸收，其中填充量为 2.3%的涂层实现了雷达波在 X 波段的微波全吸收（图 4f），这在军事上具有一定的应用价值。综合分析涂层在六种厚度下的微波吸收性能，得出结论：实验制备的 CB/RGO 复合涂层在低填充量 1.6%和 2.3%下，表现出十分优异的微波吸收性能，而在相对较高的填充量 3.0%和 3.7%下，未表现出明显的微波吸收性能。

图 5 所示为不同填充量 CB/RGO 复合涂层的微波吸收性能三维图。可以看出，当 CB/RGO 复合吸收剂填充量为 1.6%和 2.3%时，涂层均表现出十分优异的吸波性能（图 5a 和图 5b），其中，填充量为 2.3%的涂层吸波性能最好。由图 5b 中三维图形在底部的投影可知，涂层大约从 1.4 mm 处开始有效吸波，在 1.4~2.5 mm 的厚度范围内，涂层实现了整个 Ku 波段和 X 波段的微波全吸收。如图 5c 和图 5d 所示，填充量为 3.0%和 3.7%的涂层均未表现出明显的微波吸收性能，在 8~18 GHz 的频域范围内，图形的变化趋势较为平缓，这充分说明 CB/RGO 复合涂层在高填充量下无法有效吸收从外界投射到涂层表面的电磁波。分析出现此现象的原因：随着 CB/RGO 复合吸收剂在树脂基体中的填充量逐渐增大，涂层对电磁波的介电损耗能力虽然得到增强，但这同时也降低了涂层表面与外界空气之间的阻抗匹配，使得电磁波根本无法进入到涂层内部，即无法有效损耗电磁波，而导致涂层吸波性能发生较大变化的吸收剂填充量区间就是 2.3%~3.0%。

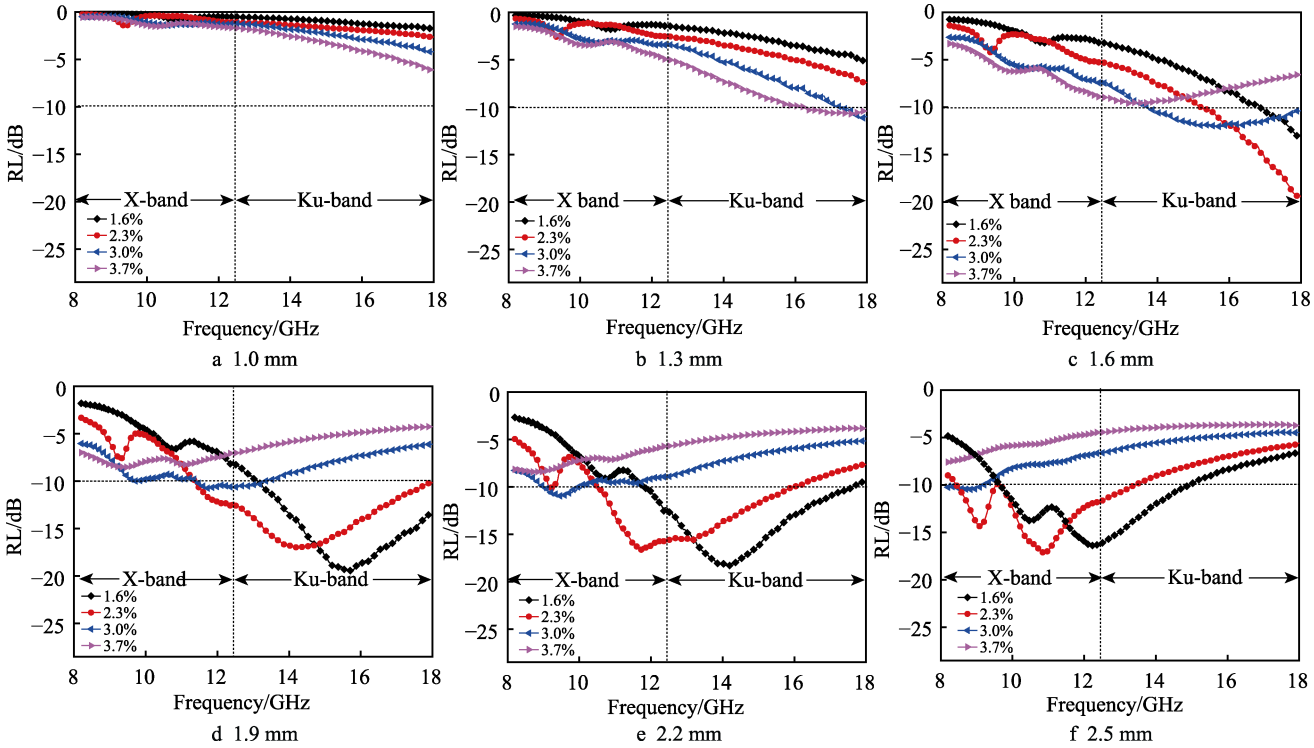


图 4　不同厚度下 CB/RGO 复合涂层的微波吸收性能

Fig.4 Microwave absorption properties of the CB/RGO composite coatings with different thicknesses

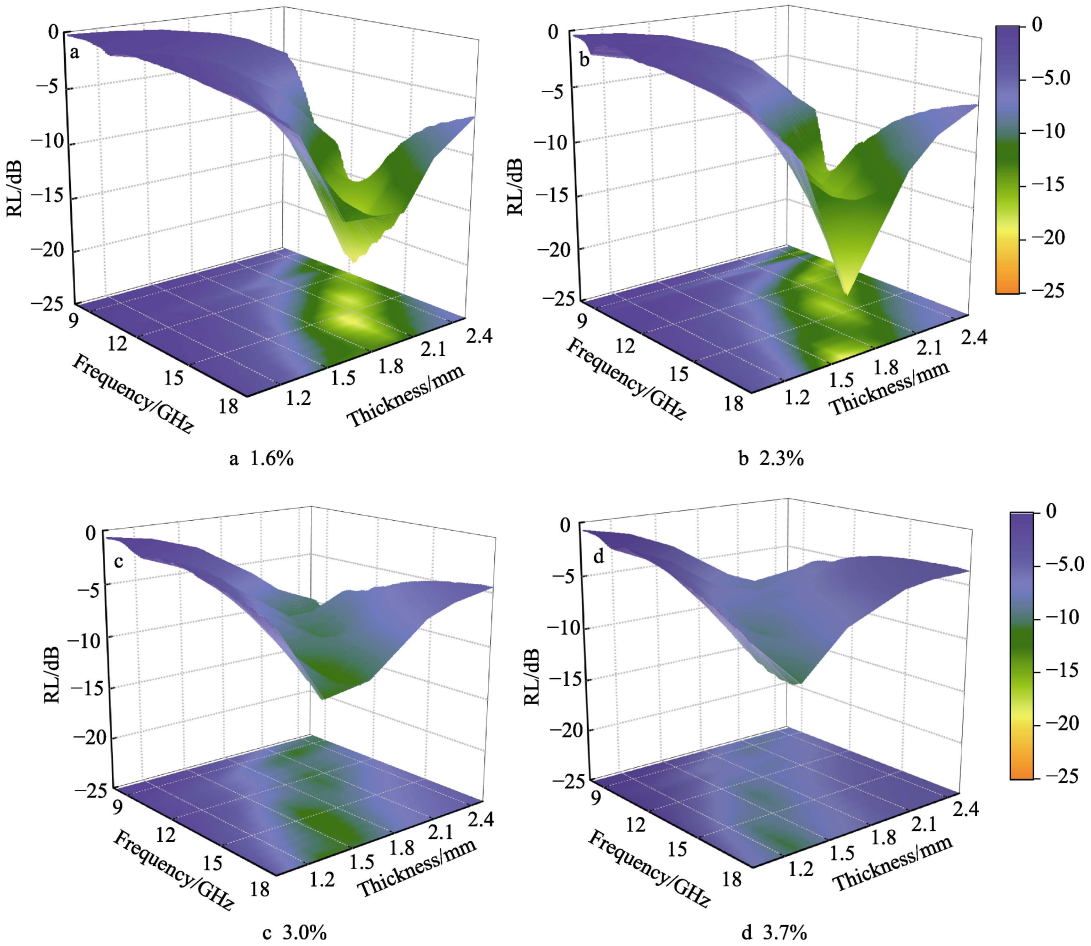


图 5　四种填充量 CB/RGO 复合涂层的微波吸收性能三维图

Fig.5 Three-dimensional graphs for microwave absorption properties of the prepared CB/RGO composite coatings within four filler loadings

图 6 为 CB/RGO 复合涂层的最大吸波强度（图 6a）和有效吸波频带变化趋势（图 6b）。从图 6a 可以看出，涂层的最大吸波强度随涂层厚度的梯度增加而逐步增大（均在−20 dB 以下），当涂层厚度超过 1.9 mm 时，其变化趋势基本趋于平缓。同时可以发现，吸收剂填充量越大，涂层最大吸波强度越低，这充分说明厚度 1.9 mm 以上的涂层最大吸波强度几乎不受涂层厚度的影响，而是由吸收剂填充量决定。如图 6b 所示，随着涂层厚度的梯度增加，有效吸波频带逐渐从 Ku 波段移向 X 波段。当厚度为 1.3 mm 时，涂层在高填充量 3.0%和 3.7%下显示出微弱的吸波性能；当厚度增加到 1.6 mm 时，涂层在 Ku 波段开始有效吸波，并且在一定的填充浓度范围内（3.0%以下），吸收剂填充量越大，涂层的有效吸波频带越宽；当厚度超过 1.9 mm 时，涂层在高填充量 3.0%和 3.7%下的微波吸收性能逐渐消失，而在低填充量 1.6%和 2.3%下的吸波性能大幅提升。这充分表明：在厚度较低时，填充量高的涂层具有更宽的有效吸波频带；相反，在厚度较高时，填充量低的涂层微波吸收性能更优越。另外，观察发现，当填充量为 2.3%时，CB/RGO 复合涂层分别在 1.9 mm 和 2.5 mm 厚度下实现了 Ku 波段和 X 波段微波全吸收。综合分析该复合涂层在不同厚度和填充量下的最大吸波强度和有效吸波频宽，得出结论：当 CB/RGO 复合吸收剂在树脂基体中的填充量为 2.3%、制备厚度为 1.9 mm（此为涂层制备的最佳参数）时，涂层表现出最佳的吸波性能。

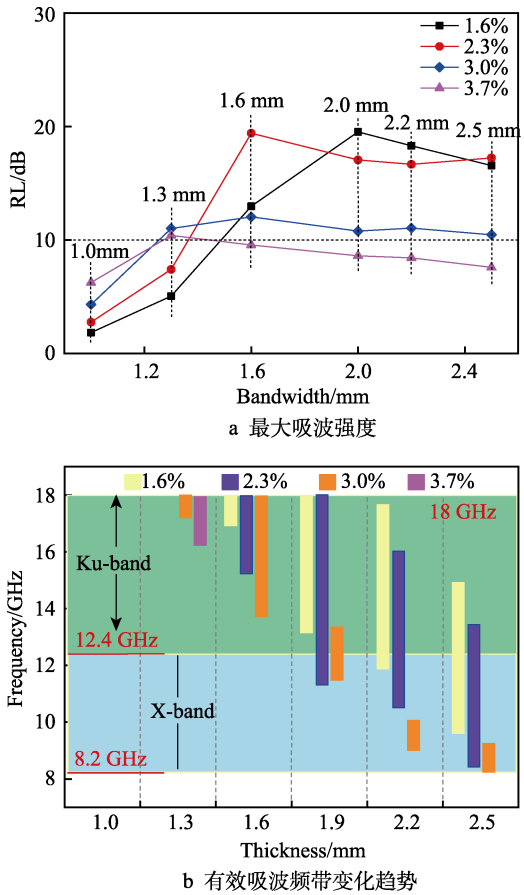


图 6　CB/RGO 复合涂层的最大吸波强度和有效吸波频带变化趋势图

Fig.6 Maximum absorption intensity (a) and effective absorption band variation trend diagrams (b) of CB/RGO composite coatings

本实验将两种纯介电型的材料进行复合，成功制备出了一种新型复合材料 CB/RGO，并以环氧树脂为基体材料，制备了 CB/RGO 复合涂层。分析可知：从外部入射的电磁波会在树脂涂层表面首先衰减，未衰减掉的电磁波一部分会反射回大气中，另一部分则会进入到涂层内部，在 CB 颗粒和 RGO 片之间不断地反射，每次反射都会损耗掉一部分的电磁波能量（以热能的形式耗散掉），因此 CB 和 RGO 的这种复合设计确保了电磁波在树脂内部的不断反射和连续损耗[32-33]。从上述微观结构分析可知，CB 和 RGO 成功复合后，CB 颗粒均匀分布在石墨烯薄片的表面，原本分散的 CB 颗粒被石墨烯片连接成一个整体，形成了区域型复合导电网络体系，这不仅为涂层内部的电荷传输提供了更多的导电通路，极大地增强了材料的电导损耗，还有利于延长电磁波在涂层内部的传输路径，进一步增强电磁波能量的损耗。当导电网络中的迁移电子移动到 RGO 和 CB 的复合界面时，迁移的电子将发生跳跃，形成跳跃电子，这个过程又将进一步增强材料的介电损耗性能[34-37]。此外，RGO 和 CB 复合后会形成大量的接触界面，这就使得材料内部的界面极化效应越来越明显，再次提升了材料的介电损耗性能[38-39]。因此，实验制备的 CB/RGO 复合吸收剂能够有效吸收电磁波的关键在于，材料内部区域导电网络体系的建立和界面极化效应的产生。

相比于国内外目前吸波涂层的研究现状，本实验制备的 CB/RGO 复合涂层拥有明显的优势：

1）兼备柔性轻质的特点。经测量计算，该复合涂层的密度仅为 1.1 g/cm³，符合当下吸波涂层制备轻量化、柔性化的总体趋势。

2）超低的吸波剂填充量。从上述性能分析可知，在 1.6%和 2.3%的填充量下，涂层表现出优异的微波吸收性能。这不仅极大地降低了涂层制备的成本，更为其实现工业化大规模生产提供了可能。

3）涂层制备工艺简单成熟，合成过程易于控制。简易的制备过程可有效缩短涂层制备的周期，提高生产效率。成熟可控的制备工艺更是为涂层的质量提供了保证。

3　结论

1）采用液相法在导电 CB 体系中原位生长 RGO，成功制备了新型 CB/RGO 复合吸收剂，使得材料电网体系由原来的“链状”导电网络变为区域导电网络，极大地增强了材料的介电损耗性能，对于有效损耗电

磁波十分有利。

2）随着 CB/RGO 复合吸收剂填充量的梯度增加，涂层的介电常数实部和虚部均呈现出较为平稳的增长趋势，且增长趋势保持一致。

3）在高填充量 3.0%和 3.7%下，涂层未表现出明显的强电磁吸收能力，而在低填充量 1.6%和 2.3%下，涂层表现出十分优异的微波吸收性能，十分符合当下吸波涂层制备向低填充量方向发展的趋势。

4）当填充量为 2.3%、厚度为 1.9 mm 时，涂层表现出最佳的吸波性能，最大吸波强度为−17.1 dB，有效吸波频宽达到 6.63 GHz，覆盖整个测量频段的 66.3%，显示出良好的宽频吸波性能。

参考文献：

[1] LI Z J, HOU Z L, SONG W L, et al. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped $BiFeO_3$ nanostructures for broadened microwave absorption[J]. Nanoscale, 2016, 8: 10415-10424.

[2] HE P, HOU Z, ZHANG K L, et al. Lightweight ferroferric oxide nanotubes with natural resonance property and design for broadband microwave absorption[J]. J Mater Sci, 2017, 52: 8258-8267.

[3] 班国东, 刘朝辉, 叶圣天, 等. 新型涂覆型雷达吸波材料的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 140-146.
BAN Guo-dong, LIU Zhao-hui, YE Sheng-tian, et al. Research progress of new radar absorbing coating[J]. Surface technology, 2016, 45(6): 140-146.

[4] GAO H, LUO F, WEN Q L, et al. Temperature-dependent dielectric and microwave absorption properties of silicon carbide fiber-reinforced oxide matrices composite[J]. J Mater Sci, 2018, 53: 15465-15473.

[5] ZHOU C, GENG S, XU X, et al. Lightweight hollow carbon nanospheres with tunable sizes towards enhancement in microwave absorption[J]. Carbon, 2016, 108: 234-241.

[6] MICHELI D, VRICELLA A, PASTORE R, et al. Synthesis and electromagnetic characterization of frequency selective radar absorbing materials using carbon nanopowders[J]. Carbon, 2014, 77: 756-774.

[7] HU C L, LIU H P, ZHANG Y H, et al. Tuning microwave absorption properties of multi-walled carbon nanotubes by surface functional groups[J]. J Mater Sci, 2019, 54: 2417-2426.

[8] 陶睿, 刘朝辉, 班国东, 等. 空气层匹配碳纤维吸波涂层的吸波性能[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 201-206.
TAO Rui, LIU Zhao-hui, BAN Guo-dong, et al. Absorbing properties of carbon fiber absorbing coating matched with air layer[J]. Surface technology, 2017, 46(10): 201-206.

[9] WU R B, YANG Z H, FU M S, et al. In-situ growth of SiC nanowire arrays on carbon fibers and their microwave absorption properties[J]. J Alloys Compd, 2016, 687: 833-838.

[10] REN Y L, WU H Y, LU M M, et al. Quaternary nanocomposites consisting of graphene, Fe_3O_4@Fe core@shell, and ZnO nanoparticles: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties[J]. ACS appl mater interfaces, 2012, 4: 6436-6442.

[11] ZHOU J, CHEN Y J, LI H. Facile synthesis of three-dimensional lightweight nitrogen-doped graphene aerogel with excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. J Mater Sci, 2018, 53: 4067-4077.

[12] CHEN Z, XU C C, MA W, et al. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. Adv Mater, 2013, 25: 1296-1300.

[13] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. Carbon, 2010, 48: 788-796.

[14] 陶睿, 刘朝辉, 班国东, 等. 新型碳系吸波涂层材料研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 165-171.
TAO Rui, LIU Zhao-hui, BAN Guo-dong, et al. Research progress of novel carbon series absorbing coating materials[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 165-171.

[15] HAN M K, YIN XW, HOU Z X, et al. Flexible and thermostable graphene/SiC nanowire foam composites with tunable electromagnetic wave absorption properties[J]. ACS appl mater interfaces, 2017, 9: 11803-11810.

[16] CAO M S, HAN C, WANG X X, et al. Graphene nanohybrids: Excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves[J]. Journal of materials chemistry C, 2018, 6: 4586-4602.

[17] LV H L, GUO Y H, YANG Z H, et al. A brief introduction to the fabrication and synthesis of graphene based composites for the realization of electromagnetic absorbing materials[J]. J mater chem C, 2016, 5: 491-512.

[18] KONG L, YIN X, ZHANG Y, et al. Electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide modified by maghemite colloidal nanoparticle clusters[J]. J phys chem C, 2013, 117: 19701-19711.

[19] TUNG T T, ROBERT C, CASTRO M, et al. Enhancing the sensitivity of graphene/polyurethane nanocomposite flexible piezo-resistive pressure sensors with magnetite nano-spacers[J]. Carbon, 2016, 108: 450-460.

[20] WEN B, CAO M S, LU M M, et al. Reduced graphene oxides: Light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures[J]. Advanced materials, 2014, 26: 3484-3489.

[21] HOU Z L, SONG W L, WANG P. Flexible graphene-

graphene composites of superior thermal and electrical transport properties[J]. ACS appl mater interfaces, 2014, 6: 15026-15032.

[22] YU H L, WANG T S, WEN B, et al. Graphene/polyaniline nanorod arrays: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties[J]. J mater chem, 2012, 22: 21679-21685.

[23] 黄玉炜, 王玉江, 魏世丞, 等. PVP 对石墨烯/Fe_3O_4 复合吸波材料形貌及吸波性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 213-220.
HUANG Yu-wei, WANG Yu-jiang, WEI Shi-cheng, et al. Effect of PVP on morphology and microwave-absorbing properties of graphene/Fe_3O_4 composite absorbing materials[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 213-220.

[24] ZHANG K L, ZHANG J Y, HOU Z L, et al. Multifunctional broadband microwave absorption of flexible graphene composites[J]. Carbon, 2019, 141: 608-617.

[25] CHEN X N, MENG F C, ZHOU Z W, et al. One-step synthesis of graphene/polyaniline hybrids by in situ intercalation polymerization and their electromagnetic properties[J]. Nanoscale, 2014, 6: 8140-8148.

[26] KONG L, YIN X, YUAN X Y, et al. Electromagnetic wave absorption properties of graphene modified with carbon nanotube/poly (dimethyl siloxane) composites[J]. Carbon, 2014, 73: 185-193.

[27] MIN D D, ZHOU W C, QING Y C, et al. Enhanced microwave absorption properties of oriented carbonyl iron/carbon black composite induced by shear force[J]. Journal of electronic materials, 2017, 46: 4903-4911.

[28] 吴友朋, 刘祥萱, 张泽洋, 等. 掺杂碳化硅对纳米炭黑导电和吸波性能的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 58-60.
WU You-peng, LIU Xiang-xuan, ZHANG Ze-yang, et al. Effect of addition of carborundum on conductive and radar absorbing property of nano-carbon black[J]. Surface technology, 2010, 39(5): 58-60.

[29] SHEN X Z, XIE S M, GUO J, et al. Microwave absorbing properties of ternary linear low-density polyethylene/carbonyl iron powder/carbon black composites[J]. Journal of applied polymer science, 2009, 114: 3434-3439.

[30] SONG W L, WANG J, FAN L Z, et al. Interfacial engineering of carbon nanofiber-graphene-carbon nanofiber heterojunctions in flexible lightweight electromagnetic shielding networks[J]. ACS appl mater interface, 2014, 6: 10516-10523.

[31] YUAN J, HOU Z L, YANG H J, et al. High dielectric loss and microwave absorption behavior of multiferroic $BiFeO_3$ ceramic[J]. Ceram int, 2013, 39: 7241-7246.

[32] CAO M S, WANG X X, CAO W Q, et al. Thermally driven transport and relaxation switching self-powered electromagnetic energy conversion[J]. Small, 2018, 14: 1800987.

[33] CAO W Q, WANG X X, YUAN J, et al. Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites[J]. J mater chem C, 2015, 3: 10017-10022.

[34] LIU W, LI H, ZENG Q, et al. Fabrication of ultralight three-dimensional graphene networks with strong electromagnetic wave absorption properties[J]. J mater chem A, 2015, 3: 3739-3747.

[35] MAHMOODI M, ARJMAND M, SUNDARARAJ U, et al. The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites[J]. Carbon, 2012, 50: 1455-1464.

[36] CAO M S, SHU J C, WANG X X, et al. Electronic structure and electromagnetic properties for 2D electromagnetic functional materials in gigahertz frequency[J]. Ann phys, 2019, 531: 1800390.

[37] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Electromagnetic response and energy conversion for functions and devices in low-dimensional materials[J]. Adv funct mater, 2019, 29: 1807398.

[38] CAO M S, YANG J, SONG W L, et al. Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption[J]. ACS appl mater interfaces, 2012, 4: 6949-6956.

[39] KANG S, QIAO S Y, HU Z M, et al. Interfacial polymerized reduced graphene oxide covalently grafted polyaniline nanocomposites for high-performance electromagnetic wave absorber[J]. J mater sci, 2019, 54: 6410-6424.